

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018444

International filing date: 03 December 2004 (03.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-405536
Filing date: 04 December 2003 (04.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年12月 4日

出願番号
Application Number: 特願2003-405536

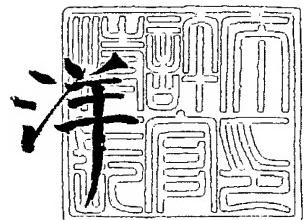
[ST. 10/C]: [JP2003-405536]

出願人
Applicant(s): 帝人ファイバー株式会社

2005年 1月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P37291
【提出日】 平成15年12月 4日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 63/86
D01F 6/84

【発明者】
【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人ファイバー株式会社 松山事業所内
【氏名】 高瀬 透

【特許出願人】
【識別番号】 302011711
【氏名又は名称】 帝人ファイバー株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099678
【弁理士】
【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 206048
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0203437

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

四酸化二アンチモンおよび／または五酸化二アンチモンを1重量%以上10重量%以下含有する三酸化二アンチモンを、ポリエステルの全重量を基準として0.01重量%以上0.1重量%以下用いて製造されるアンチモン含有ポリエステル。

【請求項2】

ポリエステルの主たる構成成分がポリエチレンテレフタレートであり、さらに下記要件(A)～(D)を同時に満たす請求項1記載のポリエステル。

(A) ジエチレングリコール共重合量がポリエステルの全重量を基準として0.6重量%以上1.4重量%以下であること。

(B) 降温結晶化温度(T_{cd})が180℃以上205℃以下であること。

(C) 升温結晶化温度を T_{ci} としたときに、 $T_{cd} - T_{ci}$ が5℃以上30℃以下であること。

(D) 200℃における半結晶化時間 τ が60秒以上90秒以下であること。

【請求項3】

三酸化二アンチモンが下記(a)～(c)を満たす請求項1または2記載のポリエステル。

(a) Pb元素の含有量が三酸化二アンチモン重量を基準として1ppm以上100ppm以下の範囲であること。

(b) As元素の含有量が三酸化二アンチモン重量を基準として1ppm以上100ppm以下の範囲であること。

(c) 実質的にFe元素を含有しないこと。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項記載のポリエステルを溶融紡糸してなるポリエステル繊維。

【請求項5】

沸水収縮率(BWS)と複屈折率(Δn)との関係が下式を満たすことを特徴とする請求項4記載のポリエステル繊維。

【数1】

$$3000 \times \Delta n \leq BWS \leq 4000 \times \Delta n \quad (1)$$

【書類名】明細書

【発明の名称】製糸性改良ポリエステルおよび繊維

【技術分野】

【0001】

本発明は製糸性改良ポリエステルに関する。更に詳しくは、特定の組成のアンチモン化合物を使用することで結晶化速度が抑制され、高速紡糸時の糸切れを低減し、延伸性、仮撫加工性に優れ、良好な色相を有するポリエステルおよびポリエステル繊維に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルは高強度、高ヤング率、熱寸法安定性に優れた繊維を形成し、衣料用、産業資材用などに広く使用されている。しかも最近、高速紡糸を適用することにより、従来必要であった延伸・熱処理工程を1ステップ化に省略するなどコスト化が可能となり、ますます重要性を増している。

【0003】

ところが、高速紡糸を行う際には上記の優れた面をもつ一方で次の問題がある。すなわち糸が延伸、加工される時点の結晶化を抑制、制御する必要があるが、紡糸速度を高速化するに従って配向結晶化が顕著となり、糸の収縮率が極端に落ちてくるという品質に関する問題である。また同時に高速紡糸時での糸切れの回数が増大し易いという問題も有している。この中で糸切れの問題は重大である。なぜならば高速紡糸による製造工程では、従来の低速紡糸と比較すると、糸切れが生じた時の影響が大きくなるからである。すなわち、糸切れが隣接する糸条へ波及し易くなり、また糸切れを生じた錘を再度糸かけして復旧するのに多くの時間を要するなど、糸切れによる生産性の低下が大きくなるためである。従って高速紡糸においては従来にも増して糸切れの発生頻度の少ないことが操業安定性を確保する上で必要不可欠である。

【0004】

かかる問題を解決するために、紡糸温度、冷却条件などの紡糸条件の適正化や紡糸口金、紡糸口金下の加熱筒などの構造が種々提案されてきているが、これらの方法では限度があり、糸切れ回数を大きく減少させることはできない。

【0005】

また、この問題をポリエステルの改質により解決しようとする試みも見られる。例えばZ平均分子量、重量平均分子量、及び数平均分子量に着目し、分子量分布を制御したポリエステルが試みられている（例えば特許文献1参照。）。しかし、紡糸時にエステル再分配反応のため、分子量分布は平衡状態へむかう。つまり製糸後の分子量分布を単分散にすることは末端封鎖剤等による再分配反応を抑制することを要し、工業的には困難である。また分子量1200又は3000といった低分子量の改質成分を導入したビニル系ポリマーをポリエステルに添加し、該ビニル系ポリマーがポリエステルと反応を起こして“分子架橋”を形成することによってポリエステルの配向抑制を発現させるという技術が開示されている（例えば特許文献2参照。）。該技術は、低分子量のビニル系ポリマーを使用して分子多価架橋剤として作用させようという技術である。しかし、ビニル系ポリマー側鎖にあるエステル形成性反応基は反応基間の距離（分歧点間距離）が過度に短いため、重合反応器や紡糸機内部でゲルを発生しやすく、異物を形成し、製糸性を悪化させるという問題点がある。

【0006】

一方で、ポリエステルの配向結晶化を抑制する手段として、ポリエステルにポリエーテル（ポリアルキレンジコール）やイソフタル酸を添加し共重合させる方法も知られている（例えば特許文献3、4参照。）。すなわち、低分子量のポリエーテルをポリエステルに添加・共重合させ、速い引き取り速度で溶融紡糸する技術が開示されている。該公報に述べられている技術によると、引き取り速度2000m／分以上で溶融紡糸を行ったポリエステル繊維の“結晶化”は抑制されるが、糸強度が低下する問題点があった。

【0007】

一方ポリエステルが、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、若しくはステアリン酸ナトリウムからなる群から選ばれた少なくとも1種のナトリウム化合物を含むこと、又はトリメリット酸並びにトリメリット酸のCa塩及び／若しくはBa塩を含有することを特徴とするポリマーである場合があり、これらのポリエステルは糸切れ抑制に対して一定の効果が得られる（例えば特許文献5、6参照）。しかし、紡糸速度を上げ、生産能力を上げるのに伴い、ポリマーの溶融押出能力を上げる必要があるが、あまり紡糸温度を上昇させるとアルカリ金属塩若しくはアルカリ土類金属塩が原因となってアルカリ分解が生じたり、又は微粒子の凝集によるパック詰まりを生ずるため、連続運転時間に限界があった。

【0008】

以上のごとく、従来の技術によってはポリマーを改質することよりも高速紡糸における糸切れを防ぐことは実現されていないのが現状である。

【0009】

【特許文献1】特開2001-89935号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開平11-61568号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】特開平11-240944号公報（特許請求の範囲）

【特許文献4】特開2001-271226号公報（特許請求の範囲）

【特許文献5】特開平11-279836号公報（特許請求の範囲）

【特許文献6】特開平11-247024号公報（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的の第一は、高速紡糸においても纖維を安定して形成する結晶化速度の抑制されたポリエステルを提供することである。更に本発明の第二の目的は、そのポリエステルからなる結晶化速度の抑制されたポリエステル纖維を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは上記の問題点を解決するべく鋭意検討の結果、使用する三酸化二アンチモンが特定の組成を有する場合、結晶化速度が改善され、長時間の高速紡糸にも耐え、色相をも両立しうるポリエステルを得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

即ち、本発明の第一は、四酸化二アンチモンおよび／または五酸化二アンチモンを1重量%以上10重量%以下含有する三酸化二アンチモンを、ポリエステルの全重量を基準として0.01重量%以上0.1重量%以下用いて製造されるアンチモン含有ポリエステルである。

さらに本発明は、該ポリエステルの主たる構成成分がポリエチレンテレフタレートであり、さらに下記要件（A）～（D）を同時に満たす請求項1記載のポリエステルであることも含む。

（A）ジエチレングリコール共重合量がポリエステルの全重量を基準として0.6重量%以上1.4重量%以下であること。

（B）降温結晶化温度（Tcd）が180℃以上205℃以下であること。

（C）昇温結晶化温度をTciとしたときに、Tcd-Tciが5℃以上30℃以下であること。

（D）200℃における半結晶化時間 τ が60秒以上90秒以下であること。

さらに本発明の第二は、上記ポリエステルを溶融紡糸してなるポリエステル纖維である。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、紡糸時の糸切れ回数を低減し、結晶化速度が抑制され、延伸性、仮撚加工性に優れ、良好な色相を有するアンチモン含有ポリエステルおよびポリエステル纖維を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明のポリエステルを構成するポリエステルとは、ジカルボン酸及び／又はそのエステル形成性誘導体並びにジオール及び／又はそのエステル形成性誘導体とから合成される線状飽和ポリエステルである。ジカルボン酸及び／又はそのエステル形成性誘導体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキシリジカルボン酸、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、2, 7-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、若しくは1, 4-シクロヘキシリジカルボン酸ジメチル、又はその他ジカルボン酸のジフェニルエステル、若しくは酸ハライドを挙げることができる。好ましくはテレフタル酸、若しくは2, 6-ナフタレンジカルボン酸及び／又はそのエステル形成性誘導体を用いることである。ジオール及び／又はそのエステル形成性誘導体としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、又は1, 4-シクロヘキサンジメタノールを挙げることができる。好ましくはエチレングリコール、又は1, 4-ブタンジオールを用いることが好ましい。より好ましくはジカルボン酸成分として、テレフタル酸及び／又はそのエステル形成性誘導体を用い、ジオール及び／又はそのエステル形成性誘導体としてエチレングリコールを用い、ポリエチレンテレファートを主たる構成成分とすることである。ここで「主たる」とは全繰り返し単位中70モル%以上、より好ましくは90モル%以上であることを示す。

【0015】

更に本発明のポリエステルは汎用樹脂としての物性を失わない範囲で目的に応じて他の成分が共重合されていてもよい。共重合されうる他の成分としては、上述した成分とは異なるジカルボン酸及び／又はそのエステル形成性誘導体、並びにジオール及び／又はそのエステル形成性誘導体が挙げられる。このうち共重合されうるジカルボン酸及び／又はそのエステル形成性誘導体として、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、1, 4-シクロヘキシリジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、無水フタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、テレフタル酸ジメチル、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、1, 4-シクロヘキシリジカルボン酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、セバシン酸ジメチル、フタル酸ジメチル、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル、又は5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸ジメチル等を挙げることができ、特に、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸ジメチル、又は2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルを用いることが好ましい。

【0016】

また、共重合されうるジオール及び／又はそのエステル形成性誘導体として、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-ヘキサンジメタノール、ジメチロールプロピオン酸、ポリ(エチレンオキシド)グリコール、又はポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール等を挙げることができる。

【0017】

これらのジカルボン酸及び／又はそのエステル形成性誘導体並びにジオール及び／又はそのエステル形成性誘導体はそれぞれ1種ずつを単独で用いても、2種以上を併用してもどちらでもよい。

【0018】

尚、本発明におけるポリエステルには、トリメリット酸、トリメシン酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、若しくはトリメリット酸モノカリウム塩などの多価カルボン酸、又はグリセリン、ジメチロールエチルスルホン酸ナトリウム、若しくはジメチロールプ

ロピオン酸カリウム等の多価ヒドロキシ化合物を、本発明の目的を達成する範囲内であれば共重合してもよい。

【0019】

次に本発明で用いる三酸化二アンチモンは、三酸化二アンチモンの重量に対して四酸化二アンチモンおよび／または五酸化二アンチモンを1重量%以上10重量%以下の範囲で含有する必要がある。1重量%未満であると、結晶性抑制効果に乏しく、10重量%を超えると触媒活性が不十分となり、ポリエステル重縮合反応が極めて遅くなり好ましくない。四酸化二アンチモンと五酸化二アンチモンはそれぞれ単独で含有されていてもよいし、両者とも含有されていてもよい。両者とも含有されている場合、その比は任意の範囲でかまわない。さらにその三酸化二アンチモンを、ポリエステルの全重量を基準として0.01重量%以上0.1重量%用いて製造される必要がある。0.01重量%より少ないとポリエステル製造時に重縮合反応が進まず、十分な力学特性を有するポリエステルを得ることができない。0.1重合%を超えると製糸時に解重合が進み、固有粘度が低下して強度が劣化したり色相が悪化するので好ましくない。このような混合物は市販の三酸化二アンチモンに、市販の四酸化二アンチモン及び／又は五酸化二アンチモンを入手して適宜混ぜ合わせることで得ることができる。さらにこのアンチモン混合物によって、なぜポリエステルの結晶化速度を抑制できるかについて詳細は不明である。しかわれわれの実験によれば、三酸化二アンチモンに対してこれらの化合物を先述の範囲内の含有量に規定することによりポリエステルの結晶化速度を抑制することができた。

【0020】

さらに(a)として、本発明で用いる三酸化二アンチモン中のPb元素の含有量は三酸化二アンチモン重量を基準として1ppm以上100ppm以下の範囲であることが好ましい。100ppmを越えると結晶性抑制効果が乏しくなり、色相も劣るようになる。1ppm未満であると、三酸化二アンチモンの晶析(精製)が困難で高価となり、工業的意味に乏しくなる。またさらに(b)として、本発明では三酸化二アンチモン中のAs元素の含有量が三酸化二アンチモン重量を基準として1ppm以上100ppm以下の範囲であることが好ましい。100ppmを超えると結晶性抑制効果が小さくなる。1ppmでは三酸化二アンチモンの晶析(精製)が困難で高価となり、工業的意味に乏しくなる。さらに本発明において、三酸化二アンチモンは実質的にFe元素を含有しないことが好ましい。該Fe元素を含有する場合には、結晶化も促進され、色相も悪化する。これらの三酸化アンチモンの不純物となる金属の含有量を従来より少ない所定の量とすることで、ポリエステルが結晶化する際の結晶核となる物質の量を抑制することができる。その結果、ポリエステルの結晶化速度の抑制ができるものと考えられる。

【0021】

さらに本発明におけるポリエステルは、主たる構成成分がポリエチレンテレフタートであり、更に(A)～(D)を同時に満たすことが好ましい。(A)として、ジエチレングリコール共重合量がポリエステルの全重量を基準として0.6重量%以上1.4重量%以下であることが好ましい。ジエチレングリコール共重合量が0.6重量%未満であると溶融紡糸時の粘度が高くなりすぎ、高速紡糸時の曳糸性に劣るようになる。ジエチレングリコール共重合量が1.4重量%を超えると、耐熱性に劣るようになり、紡糸口金に昇華異物が発生しやすくなる。ジエチレングリコール共重合量をこの範囲にするためには、以下の手順が例示できる。例えば共重合量を多くするにはジエチレングリコールを所要量添加する手法が挙げられる。一方共重合量を少なくするには、原料となるジオール及び／又はそのエステル形成性誘導体と、ジカルボン酸及び／又はそのエステル形成性誘導体のモル比を小さくして、副生するジエチレングリコール量を下げる手法、重縮合反応において減圧下の反応前の加熱保持時間を短くする手法、又は重縮合反応温度を低くする等の手法が挙げができる。

【0022】

(B)として、本発明におけるポリエステルの降温結晶化温度Tcdは、180℃以上205℃以下であることが好ましい。205℃を超えると、紡糸直後に口金直下で結晶化

が始まり、糸構造が固定化されるため、延伸性、加工性が劣るようになる。T_cdが193℃未満では紡出後、ポリエステルの配向が進んでから結晶化が始まると、配向結晶化が支配的となり、紡糸調子の低下、延伸性・加工性に劣るようになる。

【0023】

(C) として本発明におけるポリエステルは、昇温結晶化温度T_ciと降温結晶化温度T_cdについて、T_cd-T_ciが5℃以上30℃以下であることが好ましい。T_cd-T_ciが30℃を超えると製糸の結晶化が進みすぎて、延伸性が悪くなり、紡糸断糸、延伸断糸、ラップ又は延伸斑等が生じやすくなる。T_cd-T_ciが5℃未満であると製糸後のポリエステルが容易に結晶化せず、糸構造が形成されないため糸強度が不十分となる。T_cd及びT_cd-T_ciをこの範囲にするためには、上述のように特定量の四酸化二アンチモン及び／又は五酸化二アンチモンを含有する三酸化アンチモンを触媒として用い、さらにはジエチレングリコール共重合量を上述の0.6～1.4重量%になるような製造条件から見出すことができる。

【0024】

(D) として本発明におけるポリエステルは、200℃における半結晶化時間τが60秒以上90秒以下であることが好ましい。τが60秒未満であると、結晶化速度が速すぎ、急速に糸構造が固定化するため、十分な緩和時間をとれず、延伸性が不十分となり、紡糸断糸、延伸断糸、延伸ラップ又は延伸斑が生じやすくなる。一方τが90秒を超えると結晶化が遅すぎ、結晶化構造が形成されず、糸強度が劣る結果となる。半結晶化時間をこの範囲にするには、上述のように特定量の四酸化二アンチモン及び／又は五酸化二アンチモンを含有する三酸化アンチモンを触媒として用い、さらにはジエチレングリコール共重合量を上述の0.6～1.4重量%になるような製造条件から見出すことができる。

【0025】

本発明のポリエステルポリマーにはポリエステルの製造時に通常用いられるリチウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、亜鉛、アンチモン、ゲルマニウム、若しくはチタン等の金属元素を含む金属化合物触媒、着色防止剤としてのリン化合物、又はその他のポリエステルの改質に用いられる不活性粒子若しくは有機化合物等を、本発明の目的を奏する範囲内で含んでいてもよい。

【0026】

本発明におけるポリエステルは公知の任意の方法によって製造することができる。例えばまず、酸成分とグリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルキルエステルとグリコールとをエステル交換反応させるか、又はテレフタル酸とオキサイドとを反応させて、テレフタル酸のグリコールエステル及び／又はその低重合体を生成させる第1段階のエステル交換反応又はエステル化反応を行う。ついで得られた生成物を減圧下加熱して所望の重合度になるまで重縮合反応させる第2段階の重縮合反応とによって容易に製造される。本発明に使用される三酸化二アンチモンは通常重縮合触媒として用いられるが、下記条件を満たすように添加することが好ましい。すなわち三酸化二アンチモンは粉体のまま使用してもよく、エチレングリコールに代表されるグリコール類に溶解して添加してもよい。添加時期は重縮合反応開始前の任意の時期でよく、エステル交換反応時若しくはエステル化反応時の初期若しくは後半、又は重縮合反応開始前のいずれでもかまわない。

【0027】

得られたポリエステルを纖維化する場合には特別の方法を採用する必要はなく、ポリエステル纖維の公知の溶融紡糸法の任意の条件を採用することができる。例えば、500～2500m／分の速度で溶融紡糸し延伸・熱処理する方法、1500～5000m／分の速度で溶融紡糸し延伸と仮撚加工とを同時にまたは続いて行う方法、又は5000m／分以上の高速で溶融紡糸し、用途によっては延伸工程を省略する方法等任意の製糸条件が採用される。ここで、紡出する纖維は中空部のない中実纖維であっても、中空部を有する中空纖維であってもよい。また、紡出するポリエステル纖維の横断面における外形や中空部の形状は、円形であっても異形であってもよい。

【0028】

本発明におけるポリエステル繊維は、特にその製造時における高速紡糸時の工程調子および延伸性・加工性に優れる。製糸の配向結晶性について、沸水収縮率（BWS）と複屈折率（△n）との関係が下記式（1）を満たすことがのぞましい。

【0029】

【数1】

$$3000 \times \Delta n \leq BWS \leq 4000 \times \Delta n \quad (1)$$

【0030】

BWSが $3000 \times \Delta n$ 未満であると、結晶化が進みすぎていることを示し、紡糸断糸、延伸断糸、ラップ、延伸斑等が発生しやすい傾向にあり、毛羽発生等の原因となる。一方BWSが $4000 \times \Delta n$ を超えると糸構造が形成されていないため、強度に劣る傾向にある。この数式を満たす繊維を得るには、上述のように特定量の四酸化二アンチモン及び／又は五酸化二アンチモンを含有する三酸化アンチモンを触媒として用い、さらにはジエチレングリコール共重合量が上述の0.6～1.4重量%であるポリエステルを用いて、通常のポリエステル繊維化の製造条件から見出すことができる。

【実施例】

【0031】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれにより何等限定を受けるものではない。実施例、比較例における各特性の測定は以下の方法により行った。

[1] 四酸化二アンチモン、五酸化二アンチモンの定量：粉体を（株）リガク製回折X線装置により、アンチモン由来ピークを結晶形態ごとに計測して求めた。

[2] 三酸化二アンチモン中のPb、As、Fe元素の定量：試料に濃塩酸を添加して加熱溶解後、純水で定容して（株）島津製作所製 ICP-S-8100を用いてICP発光分析（高周波プラズマ発光分析）法により金属成分を定量した。

[3] 固有粘度（[η]）：1, 1, 2, 2-テトラクロルエタン40重量部とフェノール60重量部の混合溶媒中に試料を溶解して定法に従って35℃にて測定した。

[4] ジエチレングリコール（DEG）共重合量：冷却管つきナス型フラスコに試料と抱水ヒドラジン（ヒドラジンヒドロート）を投入し、マントルヒーターにて2時間処理し、分解反応後、得られた溶液を島津ガスクロマトグラフ GC-7Gで定量した。

[5] ポリエステル中の三酸化アンチモンの定量：試料を（株）リガク製蛍光X線3270型を用いて定量した。

[6] カラー：試料を（株）日本電色製カラーメーターZE-2000を用いて、L、a、bを測定し、そのb値で評価した。

[7] 升温結晶化温度Tci、降温結晶化温度Tcd：パーキンエルマー DSC-7を使用した。試料10mgをDSC-7型で20℃/分で300℃まで昇温後、急冷し、再度20℃/分で昇温し、発生するピクトップの温度をTciとした。300℃まで昇温後、放冷し、降温時に発生する結晶化ピークのピクトップの温度をTcdとした。

[8] 半結晶化時間τ：試料1gをスライドガラスにはさみ、ホットプレート上で285度で2分間保持後、急冷し、円形のシート状サンプルを得た。これを可視光源を有し、200℃に保持したシリコンオイルバスに投入し、結晶白化による可視光透過度の減衰を記録、半減期をτとした。

[9] 沸水収縮率（BWS）：糸試料を沸騰水に2分間投入し、収縮率を測定した。

[10] 複屈折率（△n）：糸試料をニコン製ECLIPSE E400 POL偏光顕微鏡で測定した。

【0032】

[参考例1]

・三酸化二アンチモン溶液の調製：

三酸化二アンチモン中のPb含有量が20ppm、As含有量が20ppm、Fe元素含有量が0ppm（検出限界以下）であり、四酸化二アンチモンを三酸化二アンチモンに対して1重量%含有する三酸化二アンチモンをエチレングリコールに1.3重量%の濃度になるように、130℃×2hrかけて溶解した。

【0033】

[実施例1]

・ポリエステルの製造：

ジメチルテレフタレート100重量部とエチレングリコール70重量部、ジエチレングリコール0.5重量部を用い、酢酸マンガン4水和物0.038重量部を触媒として常法に従ってエステル交換反応を行った。生成したオリゴマーに、リン酸トリメチル0.025重量部を添加し15分間反応させてから、参考例1にて調整した三酸化二アンチモンのエチレングリコール溶液を2.3重量部添加した。更に、二酸化チタンを含有するエチレングリコールを、二酸化チタンの含有量が二酸化チタン含有ポリエステルに対して0.3重量%になるように添加した。その後、内温を250℃から290℃に昇温して0.133kPa以下の減圧下で3時間重縮合反応させて、[η]が0.62dL/gのポリエステルを得た。ポリエステル中の三酸化二アンチモン含有量は0.031重量%であった。結果を表1、2に示す。

・ポリエステル繊維の製造：

得られたポリエステルを、295℃、孔数24の紡糸口金から吐出し、紡糸速度5000m/分にて直接巻き取った。ポリマー吐出量は巻き取り糸の総纖維纖度が150dte_xとなるよう調整した。製糸は3日間行ない紡糸中の糸切れ（断糸）回数を計測した。このポリエステル繊維の固有粘度は0.60dL/gであった。結果を表3に示す。

【0034】

[実施例2及び比較例1、2]

実施例1において、添加する三酸化二アンチモンの組成、及びジエチレングリコール(DEG)共重合量を表1、2に記載した通りのものとするようジエチレングリコール量を適宜変更すること以外は、同様の操作を行った。ポリエステル中の三酸化二アンチモンの含有量は実施例1と同じく0.031重量%であった。結果を表1～3に示す。

【0035】

[比較例3]

実施例1において、添加する三酸化二アンチモンの組成を表1に記載した通りのものとし、ポリエステルの製造に際してジエチレングリコールを添加しない点に変更すること以外は、同様の操作を行った。ポリエステル中の三酸化二アンチモンの含有量は実施例1と同じく0.031重量%であった。結果を表1～3に示す。

【0036】

【表1】

	四酸化二アンチモン含有量 (重量%)	五酸化二アンチモン含有量 (重量%)	三酸化二アンチモン中の 金属元素含有量		
			Pb	As	Fe
			ppm	ppm	ppm
実施例1	1	0	20	20	0
実施例2	0	1	20	20	0
実施例3	1	1	20	20	0
比較例1	0	0	200	200	100
比較例2	30	30	20	20	0
比較例3	15	0	150	100	40

【0037】

【表2】

	ポリエステルの特性						
	[η]	D E G 共重合量	C o l - b	T c i	T c d	T c d - T c i	τ
	d L/g	w t %	-	°C	°C	°C	秒
実施例1	0.62	1.20	6.2	170	192	22	67
実施例2	0.62	1.18	6.2	168	188	20	70
実施例3	0.62	1.15	6.2	169	190	21	68
比較例1	0.62	1.15	8.5	155	206	51	15
比較例2	0.59	1.08	10.2	169	204	35	15
比較例3	0.62	0.45	8.0	156	205	49	17

【0038】

【表3】

	ポリエステル繊維の製糸評価			
	断糸回数	[η]	Δn	BWS
	回	d L/g	-	%
実施例1	0	0.60	0.012	53
実施例2	0	0.61	0.013	49
実施例3	0	0.61	0.011	48
比較例1	1	0.60	0.015	40
比較例2	>10 紡糸不可	-	-	-
比較例3	3	0.60	0.013	35

【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明により高速紡糸の際に結晶化速度の抑制されたポリエステルを提供することができます。そのポリエステルは高速紡糸の際に、従来のポリエステルに比較して結晶化しにくいので、その後の延伸操作、仮撚加工操作が容易に行うことができる。ゆえに仮撚加工したポリエステル繊維の生産性を挙げることができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】本発明の第一の課題は、高速紡糸においても繊維を安定して形成する結晶化速度の抑制されたポリエステルを提供することである。更に本発明の第二の課題は、そのポリエステルからなる結晶化速度の抑制されたポリエステル繊維を提供することである。

【解決手段】四酸化二アンチモンおよび／または五酸化二アンチモンを1重量%以上10重量%以下含有する三酸化二アンチモンを、ポリエステルの全重量を基準として0.01重量%以上0.1重量%以下用いて製造されるアンチモン含有ポリエステル。

【選択図】なし

特願 2003-405536

出願人履歴情報

識別番号 [302011711]

1. 変更年月日 2002年 2月 25日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市中央区南本町一丁目6番7号
氏名 帝人ファイバー株式会社